

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshifumi INOUE

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: FLAME RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION, SEMICONDUCTOR ENCAPSULATING MATERIAL USING SAME, AND RESIN ENCAPSULATED SEMICONDUCTOR DEVICE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

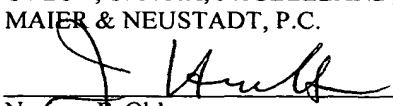
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-232654	August 9, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

James D. Hamilton  
Registration No. 28,421



22850

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-232654

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-232654 ]

出 願 人

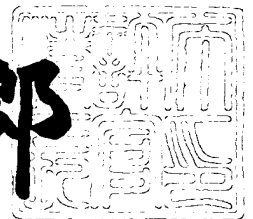
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009570

【書類名】 特許願

【整理番号】 P011332-0

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 63/00  
C08K 13/02

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 井上 義文

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100084308

【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町 3 - 6 日本分譲住宅会館ビル 岩見谷国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩見谷 周志

【電話番号】 03-3219-6741

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043579

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102447

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物、並びにそれを使用する半導体封止材料及び樹脂封止型半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1 分子内に少なくとも 2 個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(B) 硬化剤、及び(C) 発泡剤を含む難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記(C)成分の発泡剤の分解温度が 180℃以上である請求項 1 記載の組成物

【請求項 3】

前記(C)成分の発泡剤から発生するガス量が 40m l / g 以上である請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

更に(D)充填剤を含む請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の組成物からなる半導体封止材料。

【請求項 6】

半導体装置と、該半導体装置を封止する請求項 4 に記載の組成物の硬化物とを有する樹脂封止型半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温耐性、難燃性及び耐湿性に優れると共に、従来配合されていたアンチモン化合物及びハロゲン化エポキシ樹脂等の難燃剤を使用しない、半導体封止用材料に適したエポキシ樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

現在、半導体装置は樹脂封止型のダイオード、トランジスター、I C、L S I

、超 L S I が主流となっており、一般にエポキシ樹脂が他の熱硬化性樹脂に比べ成形性、接着性、電気特性、機械特性、耐湿性等に優れているため、エポキシ樹脂組成物で半導体装置を封止することが一般に行われている。

#### 【 0 0 0 3 】

そして、従来、エポキシ樹脂組成物中には、難燃性規格である U L - 9 4 の V - 0 を達成するために、一般に難燃剤として臭素化エポキシ樹脂と三酸化アンチモンとが組み合わせて配合されている。この臭素化エポキシ樹脂と三酸化アンチモンとの組み合わせは、気相におけるラジカルトラップ及び空気遮断効果が大きいことから、その結果、高い難燃効果が得られるものである。

#### 【 0 0 0 4 】

しかし、臭素化エポキシ樹脂は燃焼時に有毒ガスを発生するという問題があり、また三酸化アンチモンにも粉体毒性があるため、人体や環境に対する影響を考慮すると、これらの難燃剤を樹脂組成物中に全く含まないことが当然に望ましい。

#### 【 0 0 0 5 】

このような要求に対して、臭素化エポキシ樹脂又は三酸化アンチモンに代えて、従来から  $A l (O H)_3$ 、 $M g (O H)_2$  等の水酸化物、赤リン等のリン系難燃剤等の採用が検討されている。しかし、提案されているいずれの化合物を使用しても、成形時の硬化性が悪くなったり、耐湿性が悪くなる等の問題点があり、半導体装置の信頼性を満足させるものではなく、実用化には至っていないのが現状である。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、ハロゲン化エポキシ樹脂、特に臭素化エポキシ樹脂等の臭素化合物及び三酸化アンチモン等のアンチモン化合物を使用することなく、難燃性及び信頼性に優れる半導体封止用に適したエポキシ樹脂組成物及び半導体封止材料を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、エポキシ樹脂組成物に発泡剤を包含させることにより半導体封止材料としての信頼性を低下させることなく、難燃性を著しく向上させることができることを見だし、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、上記目的を達成するため、(A) 1分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(B) 硬化剤、及び(C) 発泡剤を含む難燃性エポキシ樹脂組成物、及び該難燃性エポキシ樹脂組成物に更に(D) 充填剤を含む半導体封止材料を提供するものである。

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。

## 〔(A) 成分〕

本発明の(A)成分である、1分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、従来一般に用いられているものが使用でき、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂等の他、芳香族アミンおよび複素環式窒素塩基から導かれるN-グリシジル化合物、例えば、N,N-ジグリシジルアニリン、トリグリシジルイソシアヌレート、N,N,N',N'-テトラグリシジル-ビス(p-アミノフェニル)-メタン等が例示されるが、特に、これらに限定されるものではない。また、これらのエポキシ樹脂は、1種単独でも2種以上を組合わせても使用することができる。

## 【 0 0 1 0 】

なお、上記本発明の目的から明らかなように、(A)成分として臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂、臭素化ノボラックエポキシ樹脂等のハロゲン化エポキシ樹脂の使用は排除される。ただし、エポキシ樹脂の製造工程上、エピクロルヒドリンを原料としてエポキシ樹脂を製造することが一般的であり、該エピクロルヒドリン由来の塩素のエポキシ樹脂中への混入を完全に排除することは非常に困難である。しかし、その混入量は当業者に公知のレベルであり、加水分解性塩素

として、せいぜい数百ppmのオーダーにすぎない。このことから、本発明の（A）成分に係るエポキシ樹脂は、実質上、ハロゲンフリーのものと把握されるべきである。

#### 【0011】

#### 〔（B）成分〕

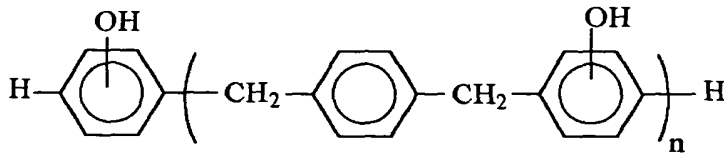
本発明で用いられる（B）成分の硬化剤は、エポキシ樹脂用硬化剤として、従来より公知のものを全て用いることができる。その具体例を挙げると、特に、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の $C_2 \sim C_{20}$ の直鎖脂肪族ジアミン；ジエチレントリアミン、トエリチレンテトラミン、テトラメチレンペンタミン等の直鎖脂肪族多価アミン；メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノビスクロヘキサン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、1,5-ジアミノナフタレン、1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン等の脂環式乃至香族アミン類；ジシアンアミド；アニリン変性レゾール樹脂、ジメチルエーテルレゾール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；フェノールアララルキル樹脂等のフェノール樹脂；ポリパラオキシスチレン等のポリオキシスチレン類；、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタリックアンハイドライド、ドデシルサクニクアンハイドライド、パイロメリチックジアンハイドライド、クロレンジックアンハイドライドなどの酸無水物等が例示されるが、これらに限定されるものではない。これらは1種単独でも2種以上組合わせても使用することができる。

#### 【0012】

なお、フェノールアララルキル樹脂としては、例えば、下記構造を有するものが挙げられる。

#### 【0013】

## 【化1】



## 【0014】

半導体封止材料用のエポキシ樹脂硬化剤の場合は、耐湿性、信頼性等の点から、1分子内に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物又は樹脂が好ましく、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ポリパラオキシスチレン等のポリオキシスチレン、フェノールアラルキル樹脂が例示される。

## 【0015】

本（B）成分の配合量は、エポキシ樹脂乃至硬化剤の種類により異なることから、特に限定されないが、通常、（A）成分のエポキシ樹脂のエポキシ当量に対して、（B）成分の水酸基当量の割合が0.5～2.0程度の範囲であるように配合するのがよい。

## 【0016】

## 〔（C）成分〕

本発明で用いられる（C）成分の発泡剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物に難燃性を付与する成分であり、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物を特徴づける重要な成分である。

## 【0017】

前記発泡剤とは、燃焼時に燃焼温度で容易に分解してガス、好ましくは窒素ガス、炭酸ガス等の不燃性ガスを発生させるものである。前記ガスの発生により、燃焼温度により軟化している樹脂中に発泡乃至多孔構造、即ち多くの空洞を生成させ、これにより断熱効果を生じさせること、および、樹脂表面に発泡乃至多孔層を形成することによる酸素遮断効果を生じさせることにより、UL-94規格V-0レベルの優れた難燃性を有するエポキシ樹脂組成物を得るとの本発明の目



的が達成されたのである。また、前記ガスが不燃性ガスであれば、前記酸素遮断効果を更に向上させることができる。

## 【 0 0 1 8 】

発泡剤の分解温度は、180℃以上であることが好ましく、より好ましくは 200℃以上であり、最適には 250℃以上である。発泡剤の分解温度が低すぎると、エポキシ樹脂の成形温度は最高温度で 180℃程度にまで達し得ることから、例えば、半導体封止材料の製造・成形工程において発泡が生じてしまいトラブルの原因となるという問題がある。

## 【 0 0 1 9 】

分解によって生じる発生ガス量は、40 ml / g 以上であることが好ましく、より好ましくは 80 ml / g 以上であり、最適には 150 ml / g 以上である発泡剤を用いるのがよい。前記発生ガス量が、少なすぎると難燃性付与効果が低下する。

## 【 0 0 2 0 】

本発明で用いる (C) 成分である発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド (分解温度 (以下、同様) : 208℃)、アゾビステトラゾールジアミノグアニジン (220℃)、アゾビステトラゾールグアニジン (240℃)、5-フェニルテトラゾール (250℃)、ビステトラゾールグアニジン (350℃)、ビステトラゾールピペラジン (360℃)、ビステトラゾールジアンモニウム (350℃)、N,N-ジニトロソペンタメチレンテトラミン (205℃)、ヒドラゾジカルボンアミド (245℃) 等の有機化合物が挙げられるが、前記例示のものに限定されるものではない。

これらの発泡剤は、1 種単独でも 2 種以上を組み合わせ用いても使用することができる。

## 【 0 0 2 1 】

本発明に用いる (C) 成分の配合量としては、エポキシ樹脂組成物を UL 規格の V-0 のレベルに合格するものとする必要がある。その配合量は、例えば、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物中に 0.01~50 重量%、好ましくは 0.5~20 重量%、特に好ましくは、0.5~10 重量%とするのがよい。

## 【 0 0 2 2 】

[本発明の難燃性樹脂組成物の特徴]

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、上記のとおり、（Ａ）実質的にハロゲン含有しない、１分子内に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、（Ｂ）硬化剤、及び（Ｃ）発泡剤を必須成分として含むものであって、ハロゲン含有化合物及びアンチモン系、リン系等の難燃剤を添加することなく、製品の特性を悪化させずに、高度な難燃性を付与することを可能としたものであり、半導体素子の封止材料を始め、電子・電気部品の封止材料のみならず、被膜材料、絶縁材料、金属張り積層板等の積層板等、従来よりエポキシ樹脂の用途とされている分野においても、高温耐性、硬化性、耐湿性等の特性を活かして好適に使用されるものである。

## 【 0 0 2 3 】

## 〔半導体封止材料〕

本発明の組成物を半導体封止材料として用いる場合は、さらに充填剤を含むことが望ましい。

好適な充填剤の具体例としては、溶融シリカ等のシリカ粉末、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、クレー、マイカ等が挙げられ、通常、粒径が  $20\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $5\mu\text{m}$  以下であり、最適には、 $1\mu\text{m}$  以下であるものを用いるのがよい。充填剤の粒径が大きすぎると、半導体封止工程で電極・ワイヤボンディングを切断してしまう可能性が高くなるため好ましくない。また、前記充填剤は１種単独でも２種以上を組合わせても使用することができる。これら充填材の配合量は、充填剤を含めた半導体封止材料全量に対して、通常、70～95重量％、好ましくは 80～92重量％程度である。

## 【 0 0 2 4 】

前記充填剤以外の成分として、さらに必要に応じて、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸族酸の金属酸化物、酸アミド類、エステル類、パラフィン類等の離型剤；カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤；種々の硬化促進剤、カップリング剤等、半導体封止材料に通常用いられる添加剤を配合して使用される。

また、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、炭酸亜鉛等の公知の難燃剤を併用して使用すると本発明の難燃効果を更に向上させることができる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の半導体封止材料は、(A)成分～(C)成分と(D)充填剤を、また必要に応じて、その他の添加剤を、任意の組成比に選択し、ミキサー等により、十分に均一になるように混合した後、熱ロールによる混練、またはコニーダ等による混練処理を行った後、冷却・固化させ、適当な大きさに粉砕することで得ることができる。また、分散性を向上させるために予め(A)成分のエポキシ樹脂と(B)成分の硬化剤とを溶融・混合しておいて用いてもよい。

## 【 0 0 2 6 】

得られた半導体封止材料は、トランスファー成形、射出成形等によって半導体素子の封止に好適に用いられる。こうして、半導体装置と、該半導体装置を封止する、該封止材料の硬化物とを有する樹脂封止型半導体装置が得られる。封止される半導体装置としては、例えばトランジスター、IC、LSI、超LSI、ダイオード等が挙げられる。

## 【 0 0 2 7 】

## 【実施例】

以下に実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 2 8 】

なお、予め、実施例で使用している(C)成分の発泡剤について説明する。実施例1～3では、3種の発泡剤を用いているが、その種類・特性については下記表1のとおりである。

## 【 0 0 2 9 】

【表1】

発泡剤	分解温度 (°C)	発生ガス量 (ml/g)	粒径 ( $\mu$ m)
セルテトラBHT-P5T	265	180	1
ビニホールAC#3C	208	200	3
エクセラ-P#30	200	145	20

【 0 0 3 0 】

- ・セルテトラ BHT-P5T (商品名: 永和化成工業 (株) 製) : 5-フェニルテトラゾール
  - ・ビニホール AC # 3 C (商品名: 永和化成工業 (株) 製) : アゾジカルボンアミド
  - ・エクセラー P # 3 0 (商品名: 永和化成工業 (株) 製) : N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン/アゾジカルボンアミド
- (なお、粒径に関しては、再結晶、ふるい、圧縮等により調整した。)

【 0 0 3 1 】

[実施例 1]

(D)溶融シリカ 82重量部、(C)セルテトラ BHT-P5T 2.8重量部、(A)ビフェニル型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製: YX-4000H、エポキシ当量: 195 g / e q) 7.6重量部、(B)フェノールアラルキル樹脂 (三井化学製: XL-225、水酸基当量: 175g/eq) 6.8重量部、天然カルナバワックス 0.3重量部、カーボンブラック 0.2重量部、及びシランカップリング剤: K B M-4 0 3 (商品名、信越化学工業(株)製) 0.3重量部を配合し、熱ロールを用いて混練して、冷却した後粉碎して、半導体封止用成形材料を得た。

【 0 0 3 2 】

この成形材料について、流動性及び硬化性、その硬化物の難燃性及び信頼性を測定した。それぞれの評価方法を以下に示す。また、該実施例 1 のものについて、その評価結果を表 2 に示した。

(1) 流動性

EMMI規格に準じた金型を使用し、トランスファー成形機により、金型温度 175℃、注入圧力 6.86MPa (70kgf/cm<sup>2</sup>) の条件で、スパイラルフロー (cm) を測定し評価した。得られた測定値は大きい方が、流動性が良いことを示す。

(2) 硬化性

トランスファー成形機により、金型温度 175℃、120秒間の条件で成形した成形品のバーコール硬度で評価した。

(3) 難燃性

UL94 規格に従い垂直法により評価した。難燃性測定用試験片（厚み 1.6mm）は、金型温度 175℃で3分間成形した後、175℃で8時間の後硬化を行ったものを試験片として用いた。

(4) 信頼性（高温耐性、耐湿度性）

難燃性測定用試験片と同様な成形条件によって、アルミ模擬素子を搭載したモニター IC（16pDIP）を成形し、これを 121℃、相対湿度 100%の環境で 1000 時間放置した後の不良品（チップシフト等）数によって評価した。

【0033】

〔実施例 2、3〕

実施例 1 と同様にして、表 2 に示した種類・組成により、成形材料を調製し、実施例 1 と同様に評価した。評価結果を併せて表 2 に示した。

〔比較例〕

実施例 3 で用いた発泡剤を使用せず、その分熔融シリカを増量した以外は、実施例 3 と同様にして、成形材料を調製し、評価した。その結果を表 2 に示した。

【0034】

【表 2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例
組 成 ・ 重 量 部	YX4000H	7.6	7.6	7.6	7.6
	XL-225	6.8	6.8	6.8	6.8
	熔融シリカ	82	83.4	84.3	84.8
	セルテトラ BHT-P5T	2.8	—	—	—
	ビニホール AC#3C	—	1.4	—	—
	エクセラー P#30	—	—	0.5	—
	天然カルナバワックス	0.3	0.3	0.3	0.3
	カーボン	0.2	0.2	0.2	0.2
	KBM-403	0.3	0.3	0.3	0.3
評 価	スパイラルフロー (c m)	87	93	92	90
	硬化性 (バーコール硬度)	70	68	67	70
	難燃性 (UL94)	V-0	V-0	V-0	不合格
	信頼性 (不良品/サンプル)	0/20	0/20	0/20	0/20

## 【0035】

## 【発明の効果】

本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、従来より難燃剤として添加使用されていた臭素化エポキシ樹脂、三酸化アンチモン等を使用しなくとも十分な難燃性を達成し得るものであり、人体や環境面で問題がなく、また、高温耐性及び耐湿性にも優れることから、特に半導体封止材料用として好適なものである。また、前記難燃性エポキシ樹脂組成物に充填剤を配合した半導体封止材料は、前記特性に加え信頼性が高く高品質の製品を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

難燃性及び信頼性に優れる半導体封止用に適したエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】

(A) 1 分子内に少なくとも 2 個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(B) 硬化剤、及び (C) 発泡剤を含む難燃性エポキシ樹脂組成物。該組成物は半導体封止材料として有用である。

【選択図】 なし。

特 2 0 0 2 - 2 3 2 6 5 4

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 3 2 6 5 4
受付番号	5 0 2 0 1 1 8 9 8 1 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 8 月 1 2 日

### < 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 8月 9日

次頁無



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[ 変更理由 ] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号  
氏 名 信越化学工業株式会社